

⑬ Int. Cl.⁴

C 01 B 13/11

識別記号

庁内整理番号

L-6939-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)12月1日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 オゾン発生方法

⑯ 特 願 昭63-128512

⑰ 出 願 昭63(1988)5月27日

⑱ 発 明 者 松 岡 輝 美 岡山県岡山市当新田27-13
⑲ 発 明 者 大 賀 隆 裕 岡山県都窪郡山手村西郡897-5
⑳ 出 願 人 クロリンエンジニアズ 東京都港区虎ノ門2丁目1番1号 商船三井ビル
株式会社
㉑ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
㉒ 代 理 人 弁理士 米 澤 明

明 細 書

1 発明の名称

オゾン発生方法

2 特許請求の範囲

(1) 高純度酸素を原料としたオゾン発生方法において、高純度酸素に微量の高純度窒素を混合することを特徴とするオゾン発生方法。

(2) オゾン発生装置が電極面上に金属酸化物層を形成した放電によるオゾン発生装置であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のオゾン発生方法。

(3) 高純度酸素が酸素純度99.99容量%以上であることを特徴とする特許請求範囲第1項ないし第2項に記載のオゾン発生方法。

(4) 半導体基板からの有機物の除去に使用するオゾンの発生方法であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項に記載のオゾン発生方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置の製造工程などで使用される高純度酸素を原料としたオゾン発生方法に関する。

(従来技術)

半導体装置の製造工程ではウェハに付着した有機物の洗浄やレジストのアッシングを過酸化水素水や硫酸などの液体によって行っていたが、液体を使用する湿式処理は廃液の処理に手数がかり、また液体中に含まれる不純物が悪影響を及ぼすという問題点があるので、紫外線、酸素プラズマあるいはオゾンによる処理が液体を用いる湿式処理に代わり、多く採用されるようになっている。

なかでも、オゾンは酸素プラズマでみられる高エネルギーの電子やイオンによっておこる半導体装置への損傷を及ぼすことがないので、集積度が高まった半導体装置の製造において有望視されている。

オゾンは、空気または酸素を原料として、放電

または紫外線の照射によって製造したり、電気分解により製造している。

とりわけ半導体製造工程では、高濃度で半導体装置の製造に悪影響を及ぼす物質を含まないオゾンが求められているので、半導体製造用の極めて純度が高い酸素を原料ガスに使用して放電によって製造している。

半導体製造工程で使用する放電によるオゾン発生装置にはオゾン生成反応中にオゾン発生装置の電極表面から金属あるいは金属酸化物の粒子などが生成せず、また小型の発生効率が高いオゾン発生装置が用いられている。

電極から発生する金属あるいは金属酸化物の生成を防止する手段にはいくつかの方法が知られているが、特にオゾン発生電極の表面にグレースコート層、アルミナまたは石英等の被覆からなる誘電体を形成したオゾン発生装置が小型でオゾン発生効率が高く、電極から金属や酸化物などの粒子の発生が少ないという特徴を有しているため、半導体の製造工程ではこのような金属酸化物を電極

こうした濃度の高純度酸素を金属酸化物層を電極表面に形成したオゾン発生装置に供給すると経時的なオゾン濃度の低下が生じるのに対して、通常のJIS規格品として市販されている酸素ガスを原料として使用するとオゾン濃度の低下は起こらないことが明かとなった。

ところが、半導体装置の製造工程においてオゾン濃度の低下を防止するために通常のJIS規格品の使用も考えられるが、純度の低い酸素は製造する半導体装置に悪影響を及ぼすおそれがあるので発生するオゾン濃度の低下を防止するために通常のJIS規格品の酸素を使用することはできない。

そこで、本発明者らは半導体製造工程において高純度酸素と同様に使用されている高純度窒素の微量を高純度酸素に混合することによって、酸素の純度の低下による半導体装置への悪影響を及ぼすことなく、発生するオゾン濃度の経時的な低下を防止することを提案するものである。

高純度酸素に混合する気体は高純度窒素以外に

表面に形成したオゾン発生装置が用いられている。(発明が解決しようとする問題点)

ところが、金属酸化物の誘電体層を電極表面に形成したオゾン発生装置に原料ガスとして半導体製造工程において常用されている酸素濃度が98.99容量%以上である高純度酸素を供給すると、時間の経過と共に生成するオゾン濃度の低下がおり、オゾン発生装置の運転の停止後に再び運転を行っても発生するオゾン濃度は回復することはないという問題が生じることが明かとなった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、金属酸化物層を電極表面に形成した放電によるオゾン発生装置においておこる発生オゾン濃度の経時的な低下の原因を鋭意検討した結果、オゾン濃度の経時的な低下には原料ガスとして供給する酸素の純度が大きな影響することを見いだした。

半導体装置の製造工程では、一般に純度が99.99容量%以上、露点が-70℃以下の半導体グレードと称する高純度酸素が利用されているが、

もアルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、オゾン処理装置からの排出気体あるいは雰囲気中の空気などを混合することにより同様の効果を奏することができるが、アルゴンあるいはヘリウムでは高純度酸素のみの場合に比して濃度の回復の程度が充分でなく、オゾン処理装置からの排出気体は各種の不純物が含まれており、また雰囲気中の空気には高純度窒素と同様の効果が得られるが、雰囲気中の空気は半導体装置の製造用のクリーンルームと言えども水分や塵埃等の不純物の点からは半導体装置の製造工程に使用するためには充分ではないので半導体装置の製造工程に供給されている高純度窒素を利用することが好ましい。

高純度酸素に添加する高純度窒素の量を増加させていくと発生するオゾン濃度の経時的な低下は生じないものの、第1図に示すように窒素の量が増加すると発生するオゾン濃度の低下が生じるので、窒素の混合割合は50ppmないしは20,000ppm程度、好ましくは100ppmないし5,000ppmとするのが良い。

従来から放電によるオゾン発生方法において、酸素を原料とした場合には処理工程で使用了後の酸素以外の気体が混入した排出気体を循環したり、空気を混合することが酸素の有効利用とオゾンの発生効率を高めるために行われていることを本発明者らもよく承知しているが、本発明で対象としている原料ガスの酸素純度は、半導体用の極めて高純度のものであり、添加する高純度窒素の量も従来から知られている窒素あるいは空気の添加量に比して微量である。従って、本発明の技術はこのような従来から知られているオゾンの発生方法とは別異のものであると思料される。

(作用)

上記したように半導体装置の製造工程において使用されている高純度酸素に微量の高純度窒素を添加するというきわめて簡単な方法によって、オゾン発生装置の運転初期に生じる経時的なオゾン濃度の低下を防止し、安定した運転を実現することができる。

(実施例)

であった。

比較例 1

高純度酸素のみを2 L/分で供給した以外は実施例1と同様の方法でオゾン発生を行ったところ、運転初期には発生するオゾン濃度は82,000 ppmであったが、オゾン濃度は徐々に低下し、1時間後には76,000 ppmに低下し、6時間後には66,000 ppmに低下した。そしてその後も発生するオゾン濃度は回復しなかった。

比較例 2

高純度窒素に代えてアルゴンを10 mL/分および30 mL/分で添加した以外は実施例1と同様にオゾン発生を行ったところ発生するオゾン濃度はそれぞれ68,400 ppmおよび68,600 ppmであった。

比較例 3

高純度窒素に代えてヘリウムを30 mL/分および80 mL/分で添加した以外は実施例1と同様にオゾン発生を行ったところ発生するオゾン濃度はそれぞれ69,000 ppmおよび69,900 ppm

以下に本発明の実施例を示し、更に詳細に本発明を説明する。

実施例 1

シリカ、酸化硼素、アルミナ等を主成分としたグレースコート層を電極表面に形成した日本特殊陶業(株)製の商品名セラミックオゾナイザーOC-70Fのオゾン発生装置2台を一方のオゾン発生装置の発生ガスを他方の原料ガスとして供給するように直列に結合し、5℃の冷却水でオゾン発生装置を冷却しつつ99.995%の半導体グレードの高純度酸素(製鉄化学工業株式会社製ZERO-Uグレード)を2 L/分の流量で供給し、99.999%の半導体グレードの高純度窒素(製鉄化学工業株式会社製ZERO-Uグレード)を2 mL/分の流量で添加したところ、82,000 ppmのオゾンが安定して得られた。

実施例 2

添加する窒素の量を20 mL/分の流量とした以外は実施例1と同様の方法でオゾン発生を行ったところ、発生するオゾン濃度は71,000 ppm

ppmであった。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明のオゾン発生方法によれば、半導体の製造工程で使用されている高純度酸素を原料として高濃度のオゾンを安定に製造することが可能である。

4 図面の簡単な説明

第1図は、横軸は高純度酸素に混合する窒素の容量(ppm単位)を示し、縦軸には発生するオゾン濃度を(10,000 ppm単位)を示す。

特許出願人 クロリンエンジニアーズ株式会社

代理人 弁理士 米澤 明

第1図

